

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 13984

(54)

Procédé d'obtention d'acide adipique.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). **C 07 C 55/14.**

(22)

Date de dépôt 11 mai 1978, à 14 h 48 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne
le 14 mai 1977, n. P 27 21 858.2 au nom de la demanderesse.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 49 du 8-12-1978.

(71)

Déposant : Société dite : **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**, résidant en République
Fédérale d'Allemagne.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : **Robert Bloch**, Conseil en brevet d'invention, 39, avenue de Friedland,
75008 Paris.

L'invention a pour objet un procédé d'obtention d'acide adipique à partir des eaux acides de lavage recueillies, lors de l'oxydation de cyclohexane par de l'air, que l'on traite avec de l'acide nitrique, à des températures comprises entre 10° et 40°C, en éliminant la chaleur de la réaction par refroidissement extérieur.

Au cours de l'oxydation de cyclohexane par de l'air, on recueille, en plus de cyclohexanol et de cyclohexanone, ce que l'on appelle des eaux de lavage acides, qui renferment des sous-produits de la réaction "acide de lavage", tels que des acides mono- et dicarboxyliques, des esters, des lactones, des acides hydroxycarboxyliques et des acides oxocarboxyliques ayant jusqu'à 6 atomes de carbone. On sait que les sous-produits dissous dans ces eaux acides de lavage sont ensuite transformés en un mélange d'acides dicarboxyliques par oxydation avec de l'acide nitrique, le cas échéant après que des fractions de cyclohexanol et de cyclohexanone dissoutes ont été séparées par distillation et que la solution a été concentrée, comme décrit, par exemple, dans Chemische Technik, volume 13, 1961, pages 137 et 138. On opère, en général, à une température d'environ 50°C et avec un temps de séjour de 1 à 2 heures, la chaleur de réaction étant éliminée, soit à l'aide de surfaces réfrigérantes, soit en chassant par distillation une partie de l'eau sous pression réduite, à la température de la réaction. Pour éviter des températures élevées et la corrosion qui en résulte, on essaie, si possible, d'éliminer par des surfaces réfrigérantes la chaleur dégagée au cours de réactions fortement exothermiques. Mais les surfaces réfrigérantes perdent, en peu de temps, beaucoup de leur efficacité parce que des acides dicarboxyliques s'y déposent. C'est pourquoi on a aussi éliminé la chaleur formée à l'aide de dioxyde d'azote à l'ébullition ou de solvants bouillants, comme indiqué dans le brevet allemand 12 77 239. L'emploi de solvants revient cher au niveau industriel, tandis que l'élimination de la chaleur à l'aide de dioxyde d'azote à l'ébullition ne va pas sans difficulté.

Le problème qui se pose est donc d'éliminer la chaleur de réaction par des surfaces réfrigérantes et de diminuer ou d'empêcher le dépôt d'acides dicarboxyliques sur les surfaces réfrigérantes en permettant à la réaction de se dérouler dans de bonnes conditions.

Ce problème est résolu par un procédé d'obtention d'acide adi-

pique à partir des eaux acides de lavage recueillies lors de l'oxydation de cyclohexane par de l'air, que l'on traite avec de l'acide nitrique, à des températures comprises entre 10° et 50°C, avec élimination de la chaleur de réaction par refroidissement extérieur, caractérisé par le fait qu'on amène le mélange réactionnel, en couche mince et en spirale, à contre-courant de l'agent réfrigérant, avec une vitesse d'écoulement d'au moins 2,0 m/s, à la condition que l'écoulement du mélange réactionnel ne soit pas perturbé.

10 Le nouveau procédé a pour avantage de permettre, de façon simple, la réduction du dépôt d'acides dicarboxyliques sur les surfaces réfrigérantes, si bien que la réaction se déroule sans perturbation sur une longue durée. D'autre part, le procédé a pour avantage de ne pas nécessiter des agents de réfrigération coûteux pour le refroidissement par ébullition.

15 Les eaux acides de lavage que l'on utilise comme produits de départ renferment, en général, 20 à 50 % en poids de matières organiques, constituées, en général, de 45 à 55 % en poids d'acide ω -hydroxycaproïque, 30 à 40 % en poids d'acide adipique, 5 à 10 % en poids d'acides glutarique et succinique et 5 à 15 % en poids d'acide monocarboxylique. De préférence, on en chasse d'abord, par distillation azéotropique avec de l'eau, de faibles quantités de cyclohexanol et de cyclohexanone dissoutes, et, par évaporation, on concentre la solution jusqu'à une teneur d'environ 30 à 98 % en poids.

25 Comme oxydant, on utilise de l'acide nitrique qui a, en général, une concentration de 47 à 78, en particulier 57 à 66 % en poids. La concentration de l'acide nitrique dans le mélange réactionnel est comprise, en général, entre 40 et 50 % en poids. Pour 30 100 kg de substances organiques contenues dans les eaux de lavage, on a besoin, en général, de 80 à 100 kg d'acide nitrique, compté sous forme anhydre.

L'oxydation est mise en oeuvre à des températures comprises entre 10 et 50°C. On a avantage à maintenir des températures allant 35 de 10 à 40°C, en particulier 20 à 30°C. En général, on opère sous la pression atmosphérique, mais il est aussi possible d'opérer sous une pression légèrement supérieure ou inférieure, à peu près dans le domaine compris entre 600 et 1 500 mm Hg. Le temps de séjour est, en général, de 1 à 2 heures et dépend tant de la concentration des produits de départ dans le mélange réactionnel que 40

de la température. Le temps de séjour optimal peut être facilement déterminé par des essais.

La réaction est fortement exothermique. Pour maintenir la température de réaction désirée, il faut donc recourir à une réfrigération efficace. Conformément à l'invention, la chaleur de réaction est éliminée par refroidissement extérieur, en amenant le mélange réactionnel, en couche mince et en spirale, à contre-courant de l'agent réfrigérant, à la condition que l'écoulement du mélange réactionnel ne soit pas perturbé. L'épaisseur de la couche (la largeur du canal de l'échangeur de chaleur utilisé) est, en général, comprise entre 6 et 30 mm, de préférence 10 à 25 mm. Des installations qui conviennent pour cette opération sont des échangeurs de chaleur en spirale, tels que ceux décrits, par exemple, dans Grundoperationen Chemischer Verfahrenstechnik (Vauck/Müller), Verlag Th. Steinkopft, Dresden, 1969, pages 392-393. Il faut soutirer le mélange réactionnel de la zone de réaction, le faire passer à travers l'échangeur de chaleur en spirale et le ramener à la zone de réaction.

Une caractéristique essentielle réside dans le fait que le mélange réactionnel s'écoule, lors du refroidissement, avec une vitesse minimale de 2,0 m/s. Des vitesses d'écoulement comprises entre 2,5 et 6 m/s se sont révélées particulièrement intéressantes. Par ailleurs, une caractéristique importante de l'invention est que l'écoulement du mélange réactionnel n'est pas perturbé au cours du refroidissement, c'est-à-dire que l'écoulement n'est pas modifié, par exemple par des obstacles, tels que des broches d'entretoisement, que l'on rencontre fréquemment dans les échangeurs de chaleur en spirale. Par conséquent, on doit utiliser des échangeurs de chaleur en spirale qui ne présentent pas de broches d'entretoisement du côté du mélange réactionnel. On a constaté qu'il était avantageux que les surfaces réfrigérantes venant en contact avec le mélange réactionnel soient polies.

Le fonctionnement d'un échangeur de chaleur en spirale a lieu suivant les méthodes utilisées dans l'industrie, par exemple en faisant passer le produit à réfrigérer de l'intérieur vers l'extérieur, lui faisant décrire une spirale, ou de l'extérieur vers l'intérieur, le milieu réfrigérant s'écoulant, dans chaque cas, dans la direction opposée.

La suite du traitement du mélange réactionnel consiste, par exemple, à séparer par filtration de l'acide adipique que l'on a

cristallisé par refroidissement. On peut encore recueillir de l'acide adipique à partir de la liqueur-mère, après en avoir chassé le dioxyde d'azote éventuellement dissous, en la purgeant, par exemple avec de l'air, en chassant l'eau par distillation sous pression réduite, puis en refroidissant la liqueur-mère concentrée. Il est recommandé, le cas échéant après avoir séparé les composés de l'azote gazeux, de concentrer la liqueur-mère jusqu'à ce que sa teneur en acide nitrique atteigne 50 à 65 % en poids, et de recycler partiellement dans la zone de réaction la solution ainsi concentrée.

L'acide adipique qui est préparé d'après le procédé de l'invention convient, par exemple, pour préparer des polyesters mixtes ou pour préparer des diesters de l'acide adipique servant pour la fixation des sols.

Le procédé selon l'invention va être précisé à l'aide des exemples suivants.

EXEMPLE 1

Dans un récipient de 20 m^3 de volume, on oxyde 2 m^3 d'acide de lavage (à 33 % en poids) par heure avec $10 \text{ m}^3/\text{h}$ d'acide nitrique à 60 %. La chaleur libérée au cours de la réaction est éliminée par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur en spirale (36 m^2) placé extérieurement. La quantité de solution recyclée est de $300 \text{ m}^3/\text{h}$ au début, le coefficient de transfert thermique $k = 1400 \text{ (kcal/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C)}$, la vitesse d'écoulement de la solution est de 3,7 m/s et la température de départ est de 31°C .

La réaction a été interrompue quand on a atteint la température finale préalablement fixée de 40°C .

Le débit de solution était tombé à $205 \text{ m}^3/\text{h}$, le coefficient de transfert thermique à $k = 1050$, la vitesse à 2,7 m/s. L'opération a duré 257 heures.

EXEMPLE 2

Après dissolution des dépôts par chauffage de la solution à 80°C , on a répété l'exemple 1. Les résultats coïncident avec ceux de l'exemple 1.

Exemple comparatif

Au lieu de l'échangeur de chaleur en spirale, on a utilisé un réfrigérant à faisceau tubulaire de 100 m^2 . La réaction a été mise en oeuvre dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1.

Au bout de seulement 47 heures de marche, la température finale préalablement fixée de 40°C était atteinte. Le débit de la solution était alors tombé de 300 à 250 m³/h, le coefficient k de 1500 à 320 et la vitesse d'écoulement de la solution de 4,0 à 2,3 m/s.

R E V E N D I C A T I O N S
=====

- 1.- Procédé d'obtention d'acide adipique à partir des eaux
acides de lavage recueillies lors de l'oxydation de cyclohexane
par de l'air, que l'on traite avec de l'acide ~~nitrique~~, à des
5 températures comprises entre 10° et 50°C, avec ~~élimination~~ de
la chaleur de réaction par refroidissement ~~extérieur~~, caractéri-
sé par le fait que l'on amène le mélange réactionnel, en couche
mince et en spirale, à contre-courant de l'agent ~~réfrigérant~~,
avec une vitesse d'écoulement d'au moins 2,0 m/s, à la condition
10 que l'écoulement du mélange réactionnel ne soit pas perturbé.
- 2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel on part
d'eaux de lavage acides à 30 à 98 % en poids.
- 3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel
on maintient une température de 10 à 40°C.
- 15 4.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel
on utilise de l'acide nitrique à 47 à 78 % en poids.
- 5.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans le-
quel on utilise 80 à 100 kg d'acide nitrique, compté sous forme
anhydre, pour 100 kg de matières organiques contenues dans les
20 eaux de lavage.
- 6.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel
le mélange réactionnel a une vitesse d'écoulement comprise entre
2,5 et 6 m/s.

